



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0067496
(43) 공개일자 2019년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C01B 33/021 (2006.01) C23C 16/24 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2017-0167486

(22) 출원일자 2017년12월07일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이지희
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
김준섭
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

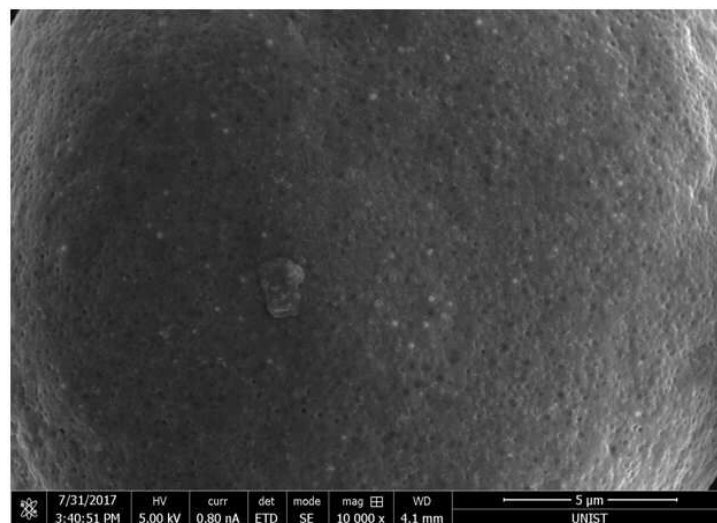
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 탄소계 입자, 상기 탄소계 입자 상에 위치하고, 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층, 상기 제 1 탄소 코팅층의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 위치하는 실리콘 코팅층, 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 제 2 탄소 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 33/021 (2013.01)

C23C 16/24 (2013.01)

C23C 16/4417 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

김남형

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

손영욱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이윤광

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

조재필

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

탄소계 입자, 상기 탄소계 입자 상에 위치하고, 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층, 상기 제 1 탄소 코팅층의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 위치하는 실리콘 코팅층, 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 제 2 탄소 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제 1항에서,

상기 제 1 탄소 코팅층은 내부 및 표면에 기공을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제 1항에서,

상기 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이 30nm 이상 900nm 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제 1항에서,

하기 식 1을 만족하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

[식 1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$

(상기 식 1에서, D_a 는 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이고, D_b 는 탄소계 입자의 평균 입경이다.)

청구항 5

제 1항에서,

상기 탄소계 입자만의 비표면적 대비 상기 탄소계 입자 상에 제 1 탄소 코팅층이 형성되었을 때의 비표면적이 43% 초과 증가된 것인, 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제 1항에서,

상기 실리콘 코팅층의 두께가 10nm 이상 100nm 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제 1항에서,

상기 실리콘 코팅층은 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)으로 형성된 것인 리튬 이차 전지용

음극 활물질.

청구항 8

제 1항에서,

상기 음극 활물질 전체 중량에 대하여, 탄소계 입자 30중량% 이상 80중량% 이하, 제 1 탄소 코팅층 5중량% 이상 30중량% 이하, 실리콘 코팅층 5중량% 이상 40중량% 이하, 및 제 2 탄소 코팅층 5중량% 이상 30중량% 이하 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 9

- (a) 탄소계 입자, 기공 형성용 세라믹 입자, 및 제 1 탄소 전구체를 혼합 및 교반하는 단계;
- (b) 기공 형성용 세라믹 입자 식각 용액을 혼합하여 상기 탄소계 입자 상에 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계;
- (c) 상기 제 1 탄소 코팅층의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 화학 기상 증착을 통해 실리콘 코팅층을 형성하는 단계;
- (d) 제 2 탄소 전구체를 혼합 및 교반하는 단계; 및
- (e) 소성하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제 9항에서,

상기 (b) 단계에서, 상기 제 1 탄소 코팅층의 내부 및 표면에 기공이 형성되는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제 9항에서,

상기 기공 형성용 세라믹 입자의 평균 입경이 30nm 이상 900nm 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제 9항에서,

하기 식 1을 만족하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

$$[\text{식 1}] \quad 0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$$

(상기 식 1에서, D_a 는 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이고, D_b 는 탄소계 입자의 평균 입경이다.)

청구항 13

제 9항에서,

상기 (c) 단계에서, 실리콘 코팅층을 10nm 이상 100nm 이하의 두께로 증착하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의

제조 방법.

청구항 14

제 9항에서,

상기 (a) 단계 및 (b) 단계 사이에 (a-1) 소성하는 단계;를 더 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제 14항에서,

상기 (a-1) 단계 및/또는 (e) 단계의 소성온도는, 600℃ 이상 1000℃ 이하인 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 16

제 9항에서,

상기 (a) 단계 및/또는 (d) 단계의 교반 시, 용매를 분사(spray)시키는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 모바일 기기 등 전자기기의 수요가 증가함에 따라 모바일 기기에 대한 기술 개발이 확대되고 있다. 이러한 전자기기들의 구동용 전원으로 리튬 전지, 리튬 이온 전지, 및 리튬 이온 폴리머 전지 등과 같은 리튬이차전지의 수요가 크게 증가하고 있다. 또한, 전 세계적으로 자동차 연비 및 배기가스 관련 규제가 강화되는 추세임에 따라 전기차 시장의 성장이 가속화되고 있으며, 이와 함께 전기차(EV)용 이차전지, 에너지저장장치(ESS)용 이차전지 등 중대형 이차전지에 대한 수요가 급증할 것으로 예상되고 있다.

[0003] 한편, 이차전지의 음극 소재로서 우수한 사이클(cycle) 특성과 372 mAh/g의 이론 용량을 갖는 탄소계 음극 소재가 일반적으로 사용되었다. 그러나 중대형 이차전지 등 점차 이차전지의 고용량화가 요구됨에 따라, 탄소계 음극 소재의 이론 용량을 대체할 수 있는 500 mAh/g 이상의 용량을 갖는 실리콘(Si), 게르마늄(Ge) 주석(Sn) 또는 안티몬(Sb) 등과 같은 무기물계 음극 소재가 주목을 받고 있다. 이러한 무기물계 음극 소재 중 실리콘계 음극 소재는 매우 큰 리튬 결합량을 나타낸다. 하지만, 실리콘계 음극 소재는 리튬의 삽입/탈리, 즉, 전지의 충방전 시 큰 부피 변화를 야기하여 분쇄화(pulverization)가 나타날 수 있다. 그 결과, 분쇄화 된 입자가 응집되는 현상이 발생하여, 음극 활물질이 전류 집전체로부터 전기적으로 탈리될 수 있고, 이는 긴 사이클 하에서 가역 용량의 손실을 가져올 수 있다. 이 때문에, 실리콘계 음극 소재 및 이를 포함하는 이차 전지는 높은 전하 용량에 따른 장점에도 불구하고 낮은 사이클 수명 특성 및 용량 유지율을 나타내는 단점으로 그 실용화에 장벽이 있다.

[0004] 이와 같은 실리콘계 음극 소재의 문제점을 해결하기 위해 탄소/실리콘 복합체 등 실리콘 기반 복합 음극 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 이러한 복합 음극 소재 또한, 실리콘이 많아 질수록 이차전지의 충방전시 더욱 극심한 부피 팽창이 일어난다. 이로 인해 복합 음극 소재 내 실리콘의 새로운 표면이 계속해서 전해액에 노출되면서 SEI(solid electrolyte interface) 층을 끊임 없이 생성하여 두꺼운 부반응 층을 형성하며, 전해액 고갈 및 전지 저항 증가를 초래한다. 또한 이러한 두꺼운 부반응 층은 실리콘뿐만 아니라 흑연에도 영향을 주며, 음극 활물질 입자 간 또는 집전체로부터의 전기적 단락 현상(peel off)을 일으켜 사이클 수명 특성 등 이차 전지의 성능을 급격하게 저하시키는 문제가 있다.

[0005] 이에, 고용량의 실리콘 기반 복합 음극 소재의 실용화를 위해서는, 고용량화를 위해 실리콘의 함량을 증가시킴과 동시에, 이차 전지의 충방전에 따라 발생하는 부피팽창을 완화하여 이차전지의 성능 저하를 방지할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 양태는, 고용량을 가지면서도 이차전지의 충방전에 따른 부피팽창이 완화되어 장수명 특성을 갖는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하고자 한다.

[0007] 본 발명의 일 양태는, 흑연 입자 상에 다량의 실리콘을 얇은 두께로 증착하는 것이 가능함으로써, 고용량을 가지면서도 이차전지의 충방전에 따른 부피팽창이 완화될 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 본 발명의 일 양태는, 상술한 이점을 갖는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 양태는, 탄소계 입자, 상기 탄소계 입자 상에 위치하고, 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층, 상기 제 1 탄소 코팅층의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 위치하는 실리콘 코팅층, 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 제 2 탄소 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0010] 상기 제 1 탄소 코팅층은 내부 및 표면에 기공을 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이 30nm 이상 900nm 이하인 것일 수 있다.

[0012] 상기 본 발명의 일 양태의 음극 활물질은 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0013] [식 1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$

[0014] (상기 식 1에서, D_a 는 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이고, D_b 는 탄소계 입자의 평균 입경이다.)

[0015] 상기 본 발명의 일 양태의 음극 활물질은 상기 탄소계 입자만의 비표면적 대비 상기 탄소계 입자 상에 제 1 탄소 코팅층이 형성되었을 때의 비표면적이 43% 초과 증가된 것일 수 있다.

[0016] 상기 실리콘 코팅층의 두께가 10nm 이상 100nm 이하인 것일 수 있다.

[0017] 상기 실리콘 코팅층은 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)으로 형성된 것일 수 있다.

[0018] 상기 본 발명의 일 양태의 음극 활물질은, 상기 음극 활물질 전체 중량에 대하여, 탄소계 입자 30중량% 이상 80중량% 이하, 제 1 탄소 코팅층 5중량% 이상 30중량% 이하, 실리콘 코팅층 5중량% 이상 40중량% 이하, 및 제 2 탄소 코팅층 5중량% 이상 30중량% 이하 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 양태는, (a) 탄소계 입자, 기공 형성용 세라믹 입자, 및 제 1 탄소 전구체를 혼합 및 교반하는 단계; (b) 기공 형성용 세라믹 입자 식각 용액을 혼합하여 상기 탄소계 입자 상에 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계; (c) 상기 제 1 탄소 코팅층의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 화학 기상 증착을 통해 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; (d) 제 2 탄소 전구체를 혼합 및 교반하는 단계; 및 (e) 소성하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

- [0021] 상기 (b) 단계에서, 상기 제 1 탄소 코팅층의 내부 및 표면에 기공이 형성되는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 기공 형성을 세라믹 입자의 평균 입경이 30nm 이상 900nm 이하인 것일 수 있다.
- [0023] 상기 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 제조 방법은, 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [0024] [식 1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$
- [0025] (상기 식 1에서, D_a 는 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이고, D_b 는 탄소계 입자의 평균 입경이다.)
- [0026] 상기 (c) 단계에서, 실리콘 코팅층을 10nm 이상 100nm 이하의 두께로 증착하는 것일 수 있다.
- [0027] 상기 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 제조방법은, 상기 (a) 단계 및 (b) 단계 사이에 (a-1) 소성하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 상기 (a-1) 단계 및/또는 (e) 단계의 소성온도는, 600℃ 이상 1000℃ 이하인 것일 수 있다.
- [0029] 상기 (a) 단계 및/또는 (d) 단계의 교반 시, 용매를 분사(spray)시키는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 양태는 상기 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 실리콘의 함량이 많아 고용량 특성을 가지면서도, 얇은 두께의 실리콘 코팅층을 포함함으로써 전지의 충방전시 발생하는 실리콘의 부피팽창에 따라 실리콘 코팅층에 가해지는 응력을 감소시킬 수 있다. 이에, 이를 채용한 리튬 이차 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 전지의 충방전시 실리콘의 부피 팽창으로 인해 발생하는 전기적 고립 및 박리 현상 등을 효과적으로 막을 수 있다. 또한, 실리콘 계면이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 차단하여 전해액과의 부반응 발생 및 전해액 고갈을 억제할 수 있다. 이에, 이를 채용한 리튬 이차 전지의 우수한 수명특성이 구현될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법에 의하면, 흑연 입자 상에 다량의 실리콘을 얇은 두께로 증착하는 것이 가능함으로써, 상술한 이점을 갖는 음극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지는, 상기 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함함으로써, 우수한 방전용량 및 수명특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 주사전자현미경사진이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 음극 활물질의 제 1 탄소 코팅층 및 실리콘 코팅층이 위치하는 부분의 단면 주사전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0038] 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 “위에” 또는 “상에” 있다고 할 때, 이는 다른 부분 “바로 위에” 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0039] 또한, 본 명세서에서 “~위에”, “~상에” 라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다.
- [0041] 전술한 바와 같이, 전기차(EV)용 이차전지, 에너지저장장치(ESS)용 이차전지 등 중대형 이차전지에 대한 수요가

급등할 것으로 예상되고 있다. 이에 따라, 고용량 이차전지의 개발 필요성이 증대되고 있으며, 그 일환으로 고용량 특성을 보이는 실리콘 기반 복합 음극 소재의 실용화를 위해서는, 고용량화를 위해 실리콘의 함량을 증가 시킴과 동시에, 이차 전지의 충방전에 따라 발생하는 부피팽창을 완화하여 이차전지의 성능 저하를 방지할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

[0042] 본 발명은 종래 알려진 이차전지용 음극 활물질보다 실리콘의 함량을 증가시켜 고용량을 구현하면서도, 이차전지의 충방전에 따라 발생하는 실리콘의 부피 팽창으로 인한 전기적 고립 및 박리 현상 등을 효과적으로 막아줄 뿐만 아니라, 실리콘 계면이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 차단하여 전해액과의 부반응 발생 및 전해액 고갈을 억제하여 이차전지의 우수한 수명특성이 구현될 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 관한 것이다.

[0044] 구체적으로 본 발명의 일 양태는, 탄소계 입자, 상기 탄소계 입자 상에 위치하고, 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층, 상기 제 1 탄소 코팅층의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 위치하는 실리콘 코팅층, 및 상기 실리콘 코팅층 상에 위치하는 제 2 탄소 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0045] 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질은 탄소계 입자 상에 기공을 포함하는 다공성의 제 1 탄소 코팅층이 위치하고, 제 1 탄소 코팅층의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 실리콘 코팅층이 위치함으로써, 넓은 표면적을 갖는 제 1 탄소 코팅층 상에 실리콘 코팅층이 얇게 위치할 수 있어, 많은 양의 실리콘을 포함할 수 있다. 이에, 음극 활물질의 용량이 증가될 뿐 아니라, 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 실리콘 코팅층의 부피팽창에 따른 응력이 저감될 수 있다. 이에, 실리콘의 집전체로부터의 전기적 단락 발생 등의 문제점이 완화될 수 있고, 우수한 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0046] 또한, 실리콘 코팅층 상에 제 2 탄소 코팅층이 위치함으로써, 실리콘이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 최소화하여 전해액 부반응을 줄일 수 있으며, 이차전지의 충방전시 부피팽창이 완화될 수 있어, 리튬 이차 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질에서, 상기 실리콘 코팅층은 화학 기상 증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD)으로 형성된 것일 수 있다.

[0048] 종래와 같이 탄소계 입자 상에 직접, 또는 기공이 없는 제 1 탄소 코팅층에 화학 기상 증착을 통해 실리콘 코팅층을 형성하는 경우, 목적하는 양의 실리콘을 코팅하기 위해서는 실리콘 코팅층의 두께가 두꺼워질 수 밖에 없기 때문에 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 실리콘 코팅층의 부피팽창에 따른 응력이 큰 문제가 있었다.

[0049] 다공성의 제 1 탄소 코팅층을 포함하는 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 이러한 종래의 문제점을 해결할 수 있으며, 구체적으로 실리콘 코팅층의 균일한 코팅에 유리한 화학 기상 증착법을 이용하면서도, 다량의 실리콘을 얇은 두께로 코팅할 수 있다. 이에, 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 많은 양의 실리콘을 균일하고 얇게 코팅할 수 있어 용량이 증가될 뿐 아니라, 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 실리콘 코팅층의 부피팽창에 따른 응력이 저감될 수 있다. 그 결과, 리튬 이차 전지의 우수한 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0050] 상기 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층은, 보다 구체적으로 내부 및 표면에 기공을 포함할 수 있다. 제 1 탄소 코팅층의 표면 뿐 아니라 내부에도 기공을 포함하고, 제 1 탄소 코팅층의 내부 및 표면 기공과 기공이 없는 표면에 실리콘이 증착됨으로써 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 많은 양의 실리콘을 얇은 두께로 포함할 수 있다. 이러한 코팅 형태는 후술되는 실시예의 주사전자현미경 사진을 통해서도 확인할 수 있다.

[0051] 또한, 제 1 탄소 코팅층의 내부의 기공에도 실리콘 코팅층이 위치함으로써, 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 실리콘의 부피팽창 및 일부 실리콘의 박리에도 불구하고, 내부 기공의 공간에 실리콘이 잔존하여 유실되지 않을 수 있고, 전해액과의 접촉도 방지됨에 따라 충방전이 거듭되더라도 높은 용량이 유지될 수 있다.

[0052] 상기 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이 30nm 이상 900nm 이하일 수 있다. 다만, 본 발명을 이에 한정하는 것은 아니다. 보다 구체적으로는 50nm 이상 700nm 이하, 50nm 이상 600nm 이하, 50nm 이상 500nm 이하, 100nm 이상 400nm 이하, 150nm 이상 350nm 이하, 또는 200nm 이상 300nm 이하일 수 있으며, 이 경우, 리튬 이차 전지의 수명특성이 보다 우수할 수 있어서 좋을 수 있다.

[0053] 그 이유를 부연 설명하면, 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균입경이 상대적으로 작은 경우, 실리콘 코팅층이 제 1 탄소 코팅층의 내부 공간을 채우는 비율이 높아져, 충방전에 따른 응력 감소 효과가 상대적으로 작아, 부피 팽창 및 박리에 따른 용량 손실이 일부 발생할 수 있다. 한편 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균입경이 상대적으로

큰 경우, 제 1 탄소 코팅층 표면에 실리콘 코팅층이 견고하게 코팅되지 못하는 부분이 발생하여 충방전에 따른 부피 팽창 및 박리에 의한 실리콘 손실로 용량 손실이 일부 발생할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 하기 식 1을 만족할 수 있다. 다만, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0055] [식 1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$

[0056] (상기 식 1에서, D_a 는 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이고, D_b 는 탄소계 입자의 평균 입경이다.)

[0057] 상기 식 1에서 하한은 보다 구체적으로는 0.0075, 또는 0.01일 수 있고, 상한은 보다 구체적으로는 0.0175 또는 0.015일 수 있으며, 이 경우, 리튬 이차 전지의 수명특성이 보다 우수할 수 있어서 좋을 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, BET (모델명: TriStar II, 제조사: micromeritics)를 이용하여 측정된 탄소계 입자만의 비표면적 대비 상기 탄소계 입자 상에 제 1 탄소 코팅층이 형성되었을 때의 비표면적이 43% 초과 증가된 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 50% 이상 200% 이하, 50% 이상 150% 이하, 또는 54% 이상 150% 이하, 또는 104% 이상 150% 이하 증가된 것일 수 있다. 다만, 본 발명을 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0059] 이는, 본 발명의 일 양태의 음극 활물질에서와 같이 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층을 포함함에 따른 것으로, 후술되는 실시예에 뒷받침되는 바와 같이 제 1 탄소 코팅층이 기공을 포함하지 않은 경우에 비해 실리콘 코팅층이 코팅되는 표면적이 매우 증가한 것일 수 있다.

[0060] 이에 따라 상기 제 1 탄소 코팅층 상에 많은 양의 실리콘을 얇고 균일하게 코팅할 수 있어 탄소계 물질에 비해 용량이 증가될 뿐 아니라, 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 실리콘 코팅층의 부피팽창에 따른 응력이 저감될 수 있다. 그 결과, 리튬 이차 전지의 우수한 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은, 특별히 한정하는 것은 아니나, 상기 음극 활물질 총량에 대하여, 탄소계 입자 30중량% 이상 80중량% 이하, 제 1 탄소 코팅층 5중량% 이상 30중량% 이하, 실리콘 코팅층 5중량% 이상 40중량% 이하, 및 제 2 탄소 코팅층 5중량% 이상 30중량% 이하 포함할 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 실리콘 코팅층의 두께는, 특별히 한정하는 것은 아니나, 10nm 이상 100nm 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 10nm 이상 80nm 이하, 10nm 이상 50nm 이하, 10nm 이상 40nm 이하, 또는 10nm 이상 30nm 이하일 수 있다.

[0063] 이러한 범위는 종래 대비 매우 얇은 두께로, 다공성의 제 1 탄소 코팅층을 포함함으로써 다량의 실리콘을 얇은 두께로 코팅할 수 있음에 따른 결과일 수 있다. 이에, 많은 양이 실리콘이 제 1 탄소 코팅층의 표면에 얇게 코팅될 수 있음에 따라 우수한 용량 특성과 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0064] 한편, 탄소계 입자와 제 1 탄소 코팅층, 실리콘 코팅층, 및 제 2 탄소 코팅층의 경계는 단면 주사전자현미경 사진을 통해 확인이 가능하며, 이로부터 각 층의 두께를 측정할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 다공성의 제 1 탄소 코팅층의 두께는, 특별히 한정하는 것은 아니나, 0.01 μ m 이상 10 μ m 이하, 구체적으로는 0.1 μ m 이상 5 μ m 이하, 보다 구체적으로는 0.2 μ m 이상 1 μ m 이하인 것일 수 있다. 다공성의 제 1 탄소 코팅층이 이러한 두께범위로 위치함으로써, 내부에 충분한 기공이 형성될 수 있으며, 이에 따라 비표면적이 증가할 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 양태의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제 2 탄소 코팅층의 두께는, 특별히 한정하는 것은 아니나, 0.01 μ m 이상 10 μ m 이하, 구체적으로는 0.1 μ m 이상 5 μ m 이하, 보다 구체적으로는 0.1 μ m 이상 1 μ m 이하인 것일 수 있다. 제 2 탄소 코팅층이 이러한 두께를 가짐으로써, 실리콘 코팅층이 전해액과 직접 접촉하는 것을 방지할 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 탄소계 입자는, 이에 한정하는 것은 아니나, 예를 들어 결정성 탄소계 입자일 수 있고, 보다 구체적으로 흑연 입자일 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 탄소계 입자의 평균 입경은, 특별히 한정하는 것은 아니나, 1 μ m 이상 100 μ m 이하, 구체적으로는 3 μ m 이상 40 μ m 이하, 보다 구체적으로는 5 μ m 이상 20 μ m 이하일 수 있다.

[0069] 한편, 본 명세서에서 평균 입경이란 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정에서의 체적평균값 D50(즉, 누적 체

적이 50%가 될 때의 입자직경)으로서 측정한 값을 의미한다.

- [0071] 본 발명의 다른 일 양태는, (a) 탄소계 입자, 기공 형성용 세라믹 입자, 및 제 1 탄소 전구체를 혼합 및 교반하는 단계; (b) 기공 형성용 세라믹 입자 식각 용액을 혼합하여 상기 탄소계 입자 상에 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층을 형성시키는 단계; (c) 상기 제 1 탄소 코팅층의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 화학 기상 증착을 통해 실리콘 코팅층을 형성하는 단계; (d) 제 2 탄소 전구체를 혼합 및 교반하는 단계; 및 (e) 소성하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0072] 이는, 전술한 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질을 제조할 수 있는 방법이다. 또한, 탄소계 입자, 실리콘 입자, 및 탄소 전구체를 혼합 및 교반을 통해 매우 간단한 공정으로 본 발명의 음극 활물질을 대량 생산할 수 있는 이점이 있다. 또한, 실리콘 코팅층의 균일한 코팅에 유리한 화학 기상 증착법을 이용하면서도, 다량의 실리콘을 얇은 두께로 코팅할 수 있다. 이에 따라 음극 활물질의 용량이 증가될 뿐 아니라, 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 실리콘 코팅층의 부피팽창에 따른 응력이 저감될 수 있어, 리튬 이차 전지의 고영량 및 우수한 수명 특성이 구현될 수 있다.
- [0074] 이하, 상기 제조방법에 대해 보다 자세히 설명한다. 탄소계 입자의 종류 및 평균 입경 등 물질에 대해 앞서 설명한 부분은 생략한다.
- [0076] 먼저, (a) 탄소계 입자, 기공 형성용 세라믹 입자, 및 제 1 탄소 전구체를 혼합 및 교반한다. 본 단계를 통해 탄소계 입자 상에 기공 형성용 세라믹 입자가 제 1 탄소 전구체의 내부 및/또는 표면에 분산된 제 1 전구체를 수득할 수 있다.
- [0077] 본 단계에서 교반시에 탄소계 입자, 기공 형성용 세라믹 입자, 및 제 1 탄소전구체의 보다 원활한 분산을 위해, 유기 용매를 분사(spray)할 수 있다. 유기 용매를 소량 분사함으로써, 고점도 용액 상태에서 교반을 수행하여 제 1 전구체를 수득할 수 있다. 이 경우, 분산성이 향상됨에 따라 제 1 탄소전구체 내에 기공 형성용 세라믹 입자가 더욱 분산되어 위치할 수 있어, 후공정에서 제 1 탄소 코팅층 내 기공이 보다 균일하게 형성될 수 있다. 상기 유기 용매는 예를 들어 테트라하이드로 퓨란(tetrahydrofuran, THF)일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0078] 교반 방식은 기계적 교반일 수 있으며, 입자 혼합기를 통해 수행될 수 있다. 입자 혼합기로는 특별히 한정하는 것은 아니나, 자전 교반기, 공전 교반기, 블레이드 믹서, 또는 입자 융합기를 통해 수행될 수 있다.
- [0079] 제 1 탄소 전구체는 피치계, PAN계, 레이온계, 또는 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 탄소 전구체일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0080] 이후, (b) 기공 형성용 세라믹 입자 식각 용액을 혼합하여 상기 탄소계 입자 상에 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층을 형성시켜 제 2 전구체를 수득할 수 있다.
- [0081] 본 단계에서 제 1 탄소 전구체의 내부 및/또는 표면에 분산되어 있는 기공 형성용 세라믹 입자가 식각 용액에 의해 식각됨으로써, 제 1 탄소 전구체 내부 및/또는 표면에 기공이 형성될 수 있다. 이에, 높은 비표면적을 갖는 제 1 탄소 코팅층의 형성이 가능하고, 후공정인 화학 기상 증착을 통해 다량의 실리콘을 얇은 두께로 증착하는 것이 가능할 수 있다.
- [0082] 상기 기공 형성용 세라믹 입자와 식각 용액은 특정 재료에 한정되지 않으며, 식각이 가능한 세라믹 입자와 이를 식각할 수 있는 식각 용액이라면, 제한 없이 채용이 가능하다. 비한정적인 예시로, 기공 형성용 세라믹 입자로 실리카(SiO_2)를 채용하고, 식각 용액으로 수산화나트륨(NaOH) 용액을 채용할 수 있다.
- [0083] 상기 기공 형성용 세라믹 입자의 평균 입경이 30nm 이상 900nm 이하일 수 있다. 다만, 본 발명을 이에 한정하는 것은 아니다. 보다 구체적으로는 50nm 이상 700nm 이하, 50nm 이상 600nm 이하, 50nm 이상 500nm 이하, 100nm 이상 400nm 이하, 150nm 이상 350nm 이하, 또는 200nm 이상 300nm 이하일 수 있으며, 이 경우, 제조된 음극 활물질을 채용한 리튬 이차 전지의 수명특성이 보다 우수할 수 있어서 좋을 수 있다.
- [0084] 또한, (b) 단계에서 형성된 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경과 탄소계 입자의 평균 입경은 하기 식 1을

만족할 수 있다. 다만, 전술한 바와 같이 본 발명을 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[식 1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$

(상기 식 1에서, D_a 는 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이고, D_b 는 탄소계 입자의 평균 입경이다.)

상기 식 1에서 하한은 보다 구체적으로는 0.0075, 또는 0.01일 수 있고, 상한은 보다 구체적으로는 0.0175 또는 0.015일 수 있으며, 이 경우, 리튬 이차 전지의 수명특성이 보다 우수할 수 있어서 좋을 수 있다.

또한 상기 (a) 단계와 (b) 단계 사이에, (a-1) 소성하는 단계;를 더 포함할 수 있다. (a-1) 단계의 소성은 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있으며, 예를 들면 아르곤(Ar), 헬륨(He), 질소(N_2) 분위기에서 수행될 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다. 또한 (a-1) 소성하는 단계의 소성 온도는, 특별히 제한하는 것은 아니다 600℃ 이상 1000℃ 이하일 수 있다. 소성 압력 및 소성 시간은 필요에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 특정 범위에 제한되지 않는다.

이후, (c) 상기 제 1 탄소 코팅층의 기공 및/또는 기공이 없는 표면 상에 화학 기상 증착을 통해 실리콘 코팅층을 형성하여 제 3 전구체를 수득할 수 있다. 본 단계를 통해 실리콘 코팅층의 균일한 코팅에 유리한 화학 기상 증착법을 이용하면서도, 다량의 실리콘을 얇은 두께로 코팅할 수 있다. 이에, 다공성의 제 1 탄소 코팅층 상에 많은 양의 실리콘을 균일하게 코팅할 수 있어 용량이 증가될 뿐 아니라, 리튬 이차 전지의 충방전에 따른 실리콘 코팅층의 부피팽창에 따른 응력이 저감될 수 있다. 그 결과, 리튬 이차 전지의 우수한 수명 특성이 구현될 수 있다.

본 단계에서 실리콘 전구체로서 실란 가스(SiH_4)를 사용할 수 있으나, 이에 반드시 한정되는 것은 아니다.

또한, 실리콘 전구체 가스의 유입 속도, 증착 시간은 특정 범위에 제한되지 않는다.

일 예로, (c) 단계에서, 실리콘 코팅층을 10nm 이상 100nm 이하의 두께로 증착할 수 있다. 보다 구체적으로는 10nm 이상 80nm 이하, 10nm 이상 50nm 이하, 10nm 이상 40nm 이하, 또는 10nm 이상 30nm 이하로 증착할 수 있다.

이러한 범위는 종래 대비 매우 얇은 두께로, 다공성의 제 1 탄소 코팅층을 포함함으로써 다량의 실리콘을 얇은 두께로 코팅할 수 있음에 따른 결과일 수 있다. 이에, 많은 양이 실리콘이 제 1 탄소 코팅층의 표면에 얇게 코팅될 수 있음에 따라 우수한 용량 특성과 수명 특성이 구현될 수 있다.

이후, (d) 제 2 탄소 전구체를 혼합 및 교반한다. 본 단계를 통해 증착된 실리콘 코팅층 상에 제 2 탄소 전구체를 위치시킨다. 이에, 실리콘 코팅층을 제 2 탄소 전구체로 덮음으로써 실리콘이 표면에 노출되지 않도록 할 수 있다. 그 결과, 최종적으로 제조된 음극 활물질 표면에 노출된 실리콘 입자가 최소화됨으로써, 실리콘이 전해액에 직접적으로 노출되는 것을 차단하여 수명특성을 향상시킬 수 있다.

본 단계에서의 교반 방식은 기계적 교반일 수 있으며, 입자 혼합기를 통해 수행될 수 있다. 입자 혼합기로는 특별히 한정하는 것은 아니나, 자전 교반기, 공전 교반기, 블레이드 믹서, 또는 입자 융합기를 통해 수행될 수 있다.

제 2 탄소 전구체는 피치계, PAN계, 레이온계, 또는 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 탄소 전구체일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

또한, (a) 단계에서의 제 1 탄소 전구체와 (d) 단계에서의 제 2 탄소 전구체는 상호간 동일한 물질일 수도 있고, 상이한 물질일 수도 있음은 물론이다.

본 단계에서 교반시, 보다 원활한 분산을 위해, 유기 용매를 분사(spray)할 수 있다. 이 경우, 보다 원활한 분산을 통해 제 2 탄소 전구체로부터 형성되는 탄소 코팅층의 치밀성이 향상되고, 전지 특성의 향상을 기대할 수 있다.

한편, 상기 본 발명의 일 양태의 음극 활물질의 제조 방법에서, 특별히 한정하는 것은 아니나, 탄소계 입자, 제 1 탄소 전구체, 제 2 탄소 전구체의 혼합량 및 실리콘의 증착량은 최종적으로 제조되는 음극 활물질이 음극 활물질 전체 중량에 대하여, 탄소계 입자 30중량% 이상 80중량% 이하, 제 1 탄소 코팅층 5중량% 이상 30중량% 이하, 실리콘 코팅층 5중량% 이상 40중량% 이하, 및 제 2 탄소 코팅층 5중량% 이상 30중량% 이하 포함하도록 혼합

및 증착할 수 있다.

- [0101] 이후, (e) 소성하는 단계를 수행한다. 본 단계는 상술한 제조단계를 거쳐 수득된 제 3 전구체 상에 제 2 탄소 전구체가 위치된 물질을 열처리하여, 제 2 탄소 전구체를 탄화시킴으로써, 최종적으로 음극 활물질을 제조하는 단계이다.
- [0102] (e) 소성하는 단계의 소성은 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있으며, 예를 들면 아르곤(Ar), 헬륨(He), 질소(N₂) 분위기에서 수행될 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다. (e) 소성하는 단계의 소성 온도는 특별히 한정하는 것은 아니나, 600℃ 이상 1000℃ 이하일 수 있다. (e) 소성하는 단계의 압력 및 소성 시간은 특정 범위에 한정되지 않는다.
- [0104] 본 발명의 다른 일 양태는, 상술한 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0105] 이는, 상술한 특성을 가진 음극 활물질을 음극에 포함함에 따라, 충방전을 거듭하더라도 안정성이 보장되고, 부피 팽창을 완화할 수 있고, 리튬 이차 전지의 고용량화 및 수명 특성 등 전지 특성이 개선된 리튬 이차 전지이다.
- [0106] 이때, 상기 리튬 이차 전지는, 양극 및 전해질을 더 포함할 수 있으며, 양극 과 음극 사이에 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.
- [0107] 상기 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로, 최소한의 설명을 덧붙이기로 한다.
- [0108] 우선, 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 상술한 본 발명의 일 양태에 따른 음극 활물질을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.
- [0109] 상기 음극 활물질 층은 또한 음극 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0110] 상기 음극 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0111] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0112] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0113] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0114] 또한, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0115] 이와 더불어, 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0116] 한편, 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질

로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0117] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZrO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4

[0118] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0119] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0120] 상기 양극 활물질 층은 또한 양극 바인더 및 도전제를 포함한다.

[0121] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0122] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0123] 또한, 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0124] 상기 음극 및 상기 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 각각 제조할 수 있다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0125] 또 다른 한편, 상기 리튬 이차 전지는 비수계 전해질 이차 전지일 수 있고, 이 때의 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0126] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0127] 또한, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0129] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0131] **평가 방법**
- [0133] (1) 초기 방전용량 측정
- [0134] 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전지 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지는 정전류를 인가하였고 전지 전압이 0.01V에 이르면 전류가 0.01C rate에 이를 때까지 정전압을 인가하여 충전하였다. 방전 시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다.
- [0136] (2) 수명특성 평가
- [0137] 25℃에서 0.5C rate의 전류로 전지 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류를 인가하여 충전하였고 전지 전압이 0.01V(vs. Li)에 이르면 전류가 0.01C rate에 이를 때까지 정전압을 인가하여 충전하였다. 방전 시에 전압이 1.5V에 이를 때까지 0.5C rate의 정전류로 방전하는 사이클을 50회 반복하였다.
- [0139] [실시예 1]
- [0140] 평균 입경이 250 nm인 실리카(SiO_2) 입자 20 중량%, 평균 입경이 20 μm 인 흑연 입자 70 중량%와 피치(25℃ 점도: $\geq 10^5$ cP) 10 중량%를 용매 없이 분산 시킨 후, 기계적 교반을 통해 상기 흑연 입자 상에 상기 실리카 입자가 상기 피치의 내부 및 표면에 분산된 형태로 위치하는 제 1 전구체를 획득하였다.
- [0141] 상기 제 1 전구체를 900℃의 질소(N_2) 분위기 하에서 1시간 동안 소성한 뒤, 1M 농도의 NaOH 용액과 혼합 및 1시간 동안 교반하여 실리카 입자를 식각하였다. 이후, 원심분리 및 세척하여 잔여 NaOH를 제거함으로써 상기 흑연 입자 상에 내부 및 표면에 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층이 위치하는 제 2 전구체를 획득하였다.
- [0142] 상기 제 2 전구체를 불활성 분위기(N_2) 및 600℃에서 $\text{SiH}_4(\text{g})$ 를 50 sccm의 속도로 1시간 동안 화학 증착시켜, 화학 기상 증착법을 통해 실리콘 코팅층을 형성시켜 제 3 전구체를 획득하였다.
- [0143] 상기 제 3 전구체에 상기 제 1 전구체의 총량 100중량부를 기준으로 10중량부의 피치를 혼합하고, 700℃의 질소(N_2) 분위기 하에서 1시간 동안 소성하여, 최종적으로 음극 활물질을 획득하였다.
- [0144] 얻어진 음극 활물질은 흑연 입자 상에 내부 및 표면에 기공을 포함하는 제 1 탄소 코팅층과 제 1 탄소 코팅층의 내부 및 표면 기공 및/또는 기공이 없는 표면에 실리콘 코팅층이 위치하고, 실리콘 코팅층을 둘러싸는 제 2

탄소 코팅층을 갖는 구조이다.

[0145] 제조된 음극 활물질 총량에 대해, 흑연 77 중량%, 제 1 탄소 코팅층 9 중량%, 실리콘 코팅층 8 중량%, 및 제 2 탄소 코팅층 6 중량%으로 성분이 확인되었다.

[0147] 도 1은 제조된 음극 활물질의 주사전자현미경사진(모델명: Verios 460, 제조사: FEI)이다. 최외각에 위치하는 제 2 탄소 코팅층에 의해 음극 활물질 표면에 노출된 실리콘 입자가 없는 것을 확인할 수 있다.

[0148] 도 2는 제조된 음극 활물질의 제 1 탄소 코팅층 및 실리콘 코팅층이 위치하는 부분의 단면 주사전자현미경 사진이다. 내부 및 표면에 기공을 갖는 제 1 탄소코팅층의 내부 및 표면 기공과 기공이 없는 표면에 실리콘 코팅층이 약 26nm의 두께로 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0150] [실시예 2]

[0151] 평균 입경이 150nm인 실리카 입자를 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

[0153] [실시예 3]

[0154] 평균 입경이 350nm인 실리카 입자를 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질을 제조하였다.

[0156] [비교예 1]

[0157] 평균 입경이 20 μ m인 흑연 입자 상에 불활성 분위기(N_2) 및 600 $^{\circ}C$ 에서 $SiH_4(g)$ 를 50 sccm의 속도로 1 시간 동안 화학 증착시켜, 화학 기상 증착법을 통해 실리콘 코팅층을 형성시켰다.

[0158] 이후, 상기 흑연입자 총량 100중량부를 기준으로 10중량부의 피치를 혼합하고, 900 $^{\circ}C$ 의 질소(N_2) 분위기 하에서 1시간 동안 소성하여, 최종적으로 음극 활물질을 수득하였다.

[0159] 얻어진 음극 활물질은 흑연 입자 상에 실리콘 코팅층이 위치하고, 실리콘 코팅층 상에 탄소 코팅층이 위치하는 구조이다.

[0160] 제조된 음극 활물질 총량에 대해, 흑연 86 중량%, 실리콘 코팅층 8 중량%, 및 탄소 코팅층 6 중량%으로 성분이 확인되었다.

[0162] [비교예 2]

[0163] 평균 입경이 20 μ m인 흑연 입자에 불활성 분위기(N_2)에서 분당 5 $^{\circ}C$ 씩 상온에서부터 승온하여 900 $^{\circ}C$ 에 도달했을때 30분동안 에틸렌(C_2H_2) 가스를 1.5L/min 흘려주었다.

[0164] 이후, $SiH_4(g)$ 를 50 sccm의 속도로 1 시간 동안 화학 증착시켜, 화학 기상 증착법을 통해 코팅된 탄소층 상에 실리콘 코팅층을 형성시켰다.

[0165] 다음으로, 900 $^{\circ}C$ 의 온도 조건 하에서, $C_2H_2(g)$ 를 1.5L/min의 속도로 열분해시켜, 실리콘 코팅층 상에 탄소층이 코팅된 음극활물질을 제조하였다.

[0166] 얻어진 음극 활물질은 흑연 입자 상에 기공이 없는 제 1 탄소 코팅층이 위치하고, 제 1 탄소 코팅층 상에 실리콘 코팅층이 위치하고, 실리콘 코팅층 상에 제 2 탄소 코팅층이 위치하는 구조이다.

[0167] 제조된 음극 활물질 총량에 대해, 흑연 87 중량%, 제 1 탄소 코팅층 3중량%, 실리콘 코팅층 8중량%, 및 제 2 탄소 코팅층 2중량%으로 성분이 확인되었다.

[0169] [실시예 4 내지 6, 비교예 3, 및 비교예 4]

[0170] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 각각의 음극 활물질 : 도전제 : 바인더를 95 : 1 : 4의 비율로 증류수에서 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이 때 상기 도전제는 카본블랙(super-P)를 사용하였고, 상기 바인더는 sodium carboxymethyl cellulose와 styrene butadiene rubber를 1:1의 비율로 사용하였다.

[0171] 상기 슬러리를 구리 호일에 균일하게 도포하고, 80℃ 오븐에서 2시간 가량 건조 후, 50 μ m로 롤 프레스하여 110℃ 진공 오븐에서 약 12시간 동안 추가 건조하여 음극판을 제조하였다.

[0172] 상기 제조된 음극판, 상대 전극으로 리튬 호일, 다공성 폴리에틸렌막을 세퍼레이터로, 그리고 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate)와 디에틸카보네이트(diethyl carbonate; DEC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF₆가 1.3M 농도로 녹아 있고 플루오로-에틸렌 카보네이트(Fluoro-Ethylene carbonate; FEC)가 10 중량%가 함유된 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 CR2016 코인형 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0173] 표 1은 실시예 4 내지 6, 비교예 3 및 비교예 4의 반쪽셀의 초기 충방전 용량 측정 결과이다.

[0174] 표 1에서 비표면적 증가율은, BET (모델명: TriStar II, 제조사: micromeritics) 를 이용하여 측정된 것이며, 이는 각 실시예 및 비교예들에서 채용한 음극 활물질에서 사용한 흑연 입자의 비표면적 대비 흑연 상에 위치하는 탄소 코팅층이 형성된 후에 비표면적이 증가한 정도를 의미한다.

[0175] 구체적으로, 실시예 4 내지 6의 경우 실시예 1 내지 3의 흑연 입자의 비표면적 대비 흑연 입자에 제 1 탄소 코팅층이 형성된 상태에서의 비표면적 증가율을 의미하고, 비교예 3의 경우 비교예 1의 음극 활물질은 흑연 상에 탄소 코팅층이 없기 때문에 증가율은 0%이며, 비교예 4의 경우 비교예 2의 흑연 입자의 비표면적 대비 흑연 입자에 기공이 없는 제 1 탄소 코팅층이 형성된 상태에서의 비표면적의 증가율을 의미한다.

[0176] 표 1에서 알 수 있듯이, 본 발명의 음극 활물질은 600mAh/g 이상의 방전 용량과 85% 이상의 초기 효율 특성을 보이는 것을 알 수 있으며, 비교예 3 및 4보다 우수한 초기 방전 용량 특성 및 초기 효율을 갖는 것을 알 수 있다.

표 1

구분	초기 방전 용량(mAh/g)	초기 효율 (%)	비표면적 증가율(%)	D _a /D _b
실시예 4	660	88.7	104	0.0125
실시예 5	658	87.8	150	0.0075
실시예 6	653	87.6	54	0.0175
비교예 3	582	81.1	0	-
비교예 4	575	79.6	43	-

[0179] - 표 1에서 D_a는 음극 활물질의 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이고, D_b는 흑연 입자의 평균 입경이다.

[0181] 표 2는 실시예 4 내지 6, 비교예 3, 및 비교예 4의 반쪽 셀에 대한 수명특성 평가 데이터이다.

표 2

구분	50 싸이클 후 용량 유지율(%)	비표면적 증가율(%)	D _a /D _b
실시예 4	92.8	104	0.0125
실시예 5	89.7	150	0.0075
실시예 6	88.8	54	0.0175
비교예 3	78.2	0	-

비교예 4	77.1	43	-
-------	------	----	---

[0184] - 표 2에서 D_a 는 음극 활물질의 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균 입경이고, D_b 는 흑연 입자의 평균 입경이다.

[0186] 이를 참고하면, 실시예 4 내지 6의 경우 전지의 충방전을 거듭하더라도 용량이 저하가 적으며, 개선된 수명 특성이 나타남을 알 수 있다.

[0187] 흑연 입자 상에 제 1 탄소코팅층을 포함하지 않는 비교예 3이나, 제 1 탄소 코팅층은 포함하나, 제 1 탄소 코팅층에 기공이 없는 비교예 4의 경우 실시예들에 비해 수명 특성이 열위한 것을 확인할 수 있다.

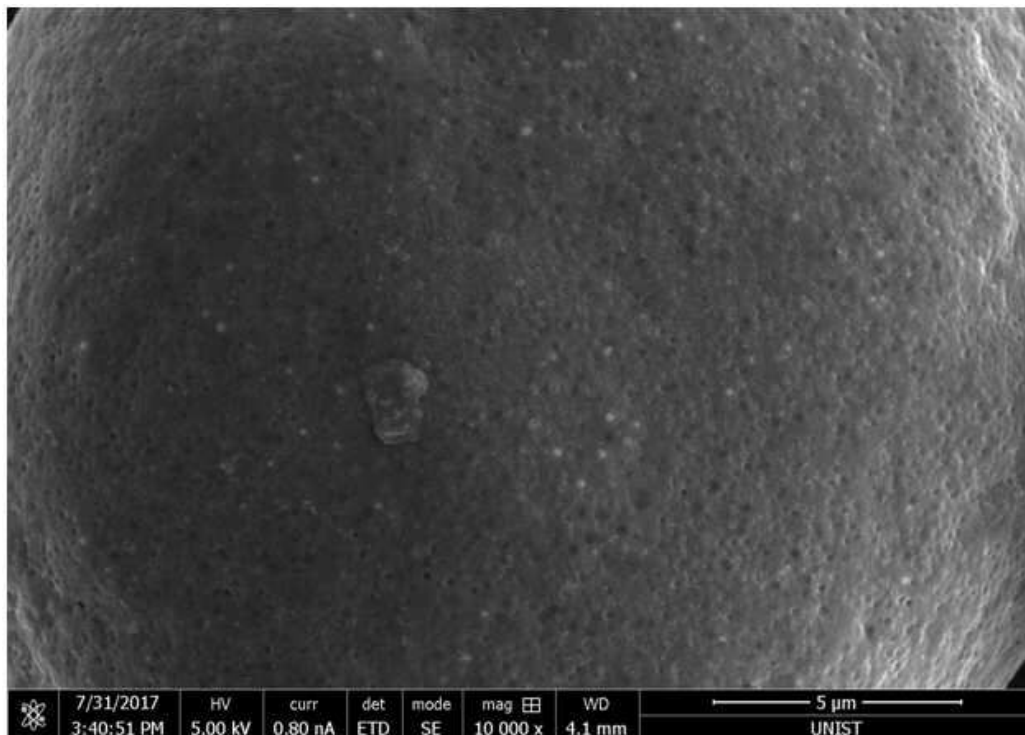
[0188] 한편, 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균입경이 200nm 이상 300nm 이하이고, D_a/D_b 가 0.01 이상 0.015 이하를 만족하는 실시예 4의 경우 90% 이상의 매우 우수한 수명 특성을 보였다.

[0189] 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균입경이 상대적으로 작은 실시예 5의 경우, 실리콘 코팅층이 제 1 탄소 코팅층의 내부 공간을 채우는 비율이 높아져, 충방전에 따른 응력 감소 효과가 상대적으로 작아, 부피 팽창 및 박리에 따른 용량 손실이 일부 발생하는 것으로 보인다.

[0190] 제 1 탄소 코팅층의 기공의 평균입경이 상대적으로 큰 실시예 6의 경우, 제 1 탄소 코팅층 표면에 실리콘 코팅층이 견고하게 코팅되지 못하는 부분이 발생하여 충방전에 따른 부피 팽창 및 박리에 의한 실리콘 손실로 용량 손실이 일부 발생하는 것으로 보인다.

도면

도면1



도면2

